

ダイオキシン類の生成に与える炭素の化学構造の影響
Effect of Chemical Properties of Carbon on *de novo* Synthesis of PCDD/PCDF

西村宏平(Kohei Nishimura)

論文要旨：本研究では、都市ごみの焼却処理において発生する飛灰中の炭素の持つ化学的な構造がダイオキシン類の *de novo* 合成に与える影響を明らかにすることを目的とした。炭素の種類としては、活性炭、グラファイト、多環芳香族 (PAH) を用い、さらに活性炭は硝酸、過酸化水素、尿素処理、硫酸処理をおこなうことにより性質を制御したものをを用いた。炭素源の種類、温度、塩素源などのパラメーターを変化させ、模擬飛灰を用いた加熱実験を行った。まず炭素源の違いから発生する PCBs と CBzs の量が異なることを明らかにした。続いてダイオキシン類の前駆体物質のリアルタイム計測を行い、炭素源による発生する DXNs 前駆体物質の種類や傾向が確認された。また、FT-IR、ESCA などによる炭素材の分析から、硝酸や過酸化水素水処理によって、カルボニル基、ヒドロキシル基、エーテル基、エポキシ基などの酸素含有基が活性炭表面上に生成していることが推測された。in situ XAFS からは、炭素化学構造による Cu 触媒に与える影響は限定的であることが示唆された。

キーワード：飛灰、活性炭、ダイオキシン類、*de novo* 合成、表面官能基

Abstract : In this research, the influence of chemical structure of Carbon in flyash from MSWI on *de novo* synthesis of dioxin was studied. As carbon sources, activated carbon, graphite, poly-aromatic hydrocarbon (PAH) was used. Further activated carbon was treated with nitric acid, hydrogen peroxide, urea, and sulfuric acid to have controlled characteristics. Parameters, such as type of activated carbon, temperature, and source of chlorine were changed. First of all, influence of the amount of PCBs and CBzs generated from the different source of carbon was clarified. Then, from real-time measurement of CBzs as dioxins formation precursors experiments, it was found the type and tendency of the dioxins precursors formation by different sources of carbon. Moreover, from analysis by FT-IR, ESCA, etc it was identified that functional groups containing oxygen, such as hydroxyl, ether, epoxy, were generated on the activated carbon surface by nitric acid or hydrogen peroxide water treatment. From *in situ* XAFS analysis it was suggested that the influence of chemical structure of carbon to Cu catalyst was limited.

Key words : fly ash, activated carbon, dioxins (DXNs), *de novo* synthesis, PCBs, functional group

1. 研究背景と目的

わが国の廃棄物処理は、減容化や安定化とともに埋め立て処分地の延命化を図ることができる焼却処理に依存している一方で、都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類の生成・排出が問題となっている。中でも排出割合が70%以上の飛灰においては、燃焼室後段の集じん機内における *de novo* 合成が指摘されており、その支配因子として炭素源としての未燃炭素や、Cu、Fe、Zn などの飛灰中の重金属などが特に注目されている。さらに、焼却炉の排ガス規制の強化にともなって、ダイオキシン類吸着除去用に粉末活性炭を噴霧することが常用化されつつあることから、本研究では、飛灰上の炭素の形態の *de novo* 合成に及ぼす影響を調べた。具体的には、*de novo* 合成に必要な炭素源、塩素源、母材を混合した試料を空気雰囲気下で加熱した際に発生するダイオキシン類および前駆体物質 (クロロベンゼン類、ポリクロロビフェニル類) の発生量を分析するが、ここで炭素源として活性炭、グラファイト、多環芳香族 (PAH) を対象とし、さらに活性炭を酸などの各種薬品によって処理を行い、性質を制御したものについても実験を行った。また、各種 X 線分析や熱分析、ESR などによって、実験に用いた各種炭素材のキャラクタリゼーションを行い、加熱実験の結果と比較して *de novo* 合成に影響を及ぼす因子についての検討を行った。

2. 模擬飛灰を用いた流通式加熱実験

模擬飛灰を用いた流通式加熱実験を行い、炭素源の違いによる影響を検討した結果、活性炭を硝酸で処理したものは PCBs、CBzs 生成量が低いことを示した。逆に活性炭を過酸化水素水で処理したものは生成量が増加しており、酸の種類によって影響が異なることを示した。また処理時間が長いほどこれらの影響は顕著であり、表面官能基による影響が示唆された。温度での比較においては、全条件で 300°C より 400°C のほうが生成量が多いという共通点があった。また、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の触媒能が高いことを示した。

3. VUV-TOFMS を用いた DXNs 前駆体物質のリアルタイム計測

模擬飛灰を用いた加熱実験より生成する DXNs 前駆体物質のリアルタイム計測を行い、炭素源の違いによって発生する DXNs 前駆体物質の傾向を確認した。同時に CBzs、PCBs、DXNs 生成量を測定し、CBzs と DXNs に相関があることが確認された。また過酸化水素水を用いて処理した活性炭において PCDD/PCDF 比が大きくなっており、PCDD が多く生成していることがわかった。

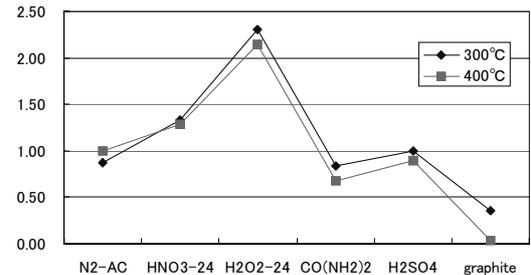


図1 各炭素源における PCDD/PCDF 比

4. 各種活性炭の特性評価

FT-IR による表面官能基測定では、硝酸や過酸化水素水で処理を行うことによりカルボニル基、ヒドロキシル基、エーテル基などと思われる酸素含有基が確認された。特に硝酸処理でカルボニル基が、過酸化水素水処理でヒドロキシル基が多く確認された。

ESR による活性炭表面のラジカル測定において、硝酸や過酸化水素水で処理時間が長いほどスピン数の増加がみられた。また硫酸処理を行うことによってもピークが得られ、酸による影響と考えられた。

in situ XAFS 分析では、温度により $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は複雑な変化を示し、酸化還元反応が活発に生じていることがわかり、一般的に考えられていたダイオキシン類の生成過程で生じていると考えられる反応を裏付ける証拠が得られた。しかしながら炭素の表面化学構造による $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に与える影響は限定的であることが示唆された。

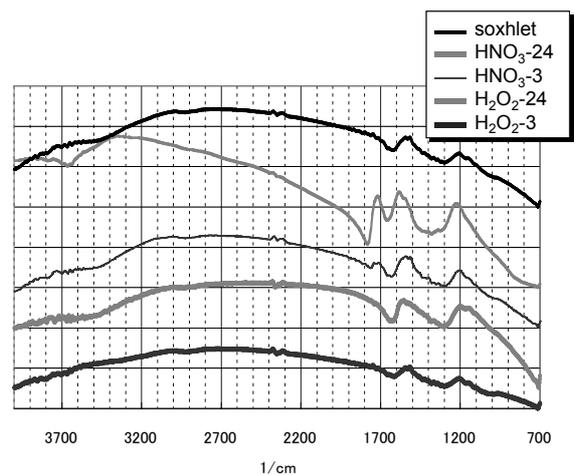


図2 各種活性炭の FT-IR スペクトル

TG-DTA による熱的安定性の評価より、活性炭に硝酸、過酸化水素水による処理を行うことによって重量減少開始温度が低くなっていた。さらに模擬飛灰の TG 測定より、硝酸処理後活性炭、グラファイトでは他の炭素材に比べて重量減少が緩やかではあるが、長い時間をかけて重量減少が進んでいることがわかり、CBzs、PCBs 生成量が少ないことと関係があるものと思われる。

5. まとめ

模擬飛灰を用いた加熱実験において炭素源を変化させ、発生する CBzs、PCBs の量を比較検討した。その結果、活性炭に硝酸による処理をおこなうことで生成量が減少したが、過酸化水素水による処理を行うことで生成量が増加した。また過酸化水素水処理後の活性炭では PCDD/F 比が高くなっており、これは処理を行うことでカルボニル基の増加が認められたことから、CPhs などの縮合反応によって生成量が増加したと考えられた。また炭素源のキャラクタリゼーションを行い、炭素源を変化させた加熱実験結果との相関を求め、黒鉛化度、スピン数などと弱い相関関係があることがわかった。